

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-153737**  
(43)Date of publication of application : **28.05.2002**

---

(51)Int.Cl.

**B01D 69/10**  
**B01D 53/22**  
**B01D 71/02**  
**B23K 20/00**  
**B23K 20/04**  
**B23K 20/08**  
**C22C 5/04**  
**C22C 5/06**  
**// C22F 1/00**  
**C22F 1/14**  
**H01M 8/04**  
**H01M 8/06**

---

(21)Application number : **2001-245737**

(71)Applicant : **DMC 2 DEGUSSA METALS  
CATALYSTS CERDEC AG**

(22)Date of filing : **13.08.2001**

(72)Inventor : **KEMPF BERND  
KUHN WERNER  
DROST ERNST  
BEYER HANS HERMANN  
ROOS MEIKE  
WIELAND STEFAN DR**

---

(30)Priority

Priority number : **2000 10039595** Priority date : **12.08.2000** Priority country : **DE**

---

## **(54) METHOD OF MANUFACTURING METALLIC COMPOSITE FILM, METALLIC COMPOSITE FILM AND ITS USE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a metallic composite film, of which the metallic film and film support consist of two different metals or metal alloys and which contains a thin metallic film of a desired thickness and a metal film support having a porous structure.

**SOLUTION:** A precursor of the metallic film is set on a nonporous precursor of the metal support, and a metal composite material is made between both precursors. The desired thickness of the metallic film is adjusted by the deformation of the metal composite material, subsequently the porous structure of the film support is produced.

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In a method of manufacturing metal bipolar membrane which a metal membrane and a film base material become from two different metal or metal alloys including a metal membrane base material which has a metal thin film and porous structure which have desired thickness in that case, A manufacturing method of metal bipolar membrane which arranges a catalyst precursor of a metal membrane on a non-porosity catalyst precursor of a film base material, manufactures metal matrix composite among both catalyst precursors, adjusts a metal membrane of desired thickness according to modification of metal matrix composite, and is characterized by producing porous structure of a film base material succeedingly.

[Claim 2]A method according to claim 1 of producing metal matrix composite using the roll clad method, explosive cladding, or diffusion welding.

[Claim 3]A method according to claim 2 of performing modification of metal matrix composite using combination of rolling, a press, flow shaping, deep drawing, or such modification art.

[Claim 4]A method according to claim 3 of making it change metal bipolar membrane into a small tube using the drawing-out method.

[Claim 5]A metal membrane contains palladium or a palladium alloy, and it and a catalyst precursor of a film base material, A method according to claim 1 of containing a metal alloy of two phases or a polyphase, and producing porous structure of a film base material after manufacture and modification of metal matrix composite according to electrochemical elution of an alloy phase beyond one or it of a film base material.

[Claim 6]A method according to claim 5 of a catalyst precursor of a film base material containing an eutectic alloy, and making porous structure form according to electrochemical elution of a phase of a base metal (electronegativity) more.

[Claim 7]A method according to claim 6 of a catalyst precursor of a film base material containing the eutectic alloy AgCu, and making porous structure form according to electrochemical elution of a phase which is rich in Cu.

[Claim 8]A way according to claim 7 a copper content of an eutectic alloy is 20 to 80 mass % to total mass of an alloy.

[Claim 9]A method according to claim 8 eluted after 400-750 \*\* heat treatment in an alloy phase which is rich in Cu.

[Claim 10]A way according to claim 9 a metal membrane contains PdAg23, PdCu40, or a PdY-alloy.

[Claim 11]A way given [ from Claim 1 to 10 ] in any 1 paragraph a porous metal membrane base material has the thickness which is less than 100 micrometers and exceeds 20 micrometers.

[Claim 12]A way according to claim 11 a metal membrane has the thickness which is less than 20 micrometers and exceeds 1 micrometer.

[Claim 13]In addition to a catalyst precursor of a metal membrane and a film base material, it has a catalyst precursor of temporary coating membrane which consists of a base metal alloy or a metal alloy, And a catalyst precursor of a metal membrane is arranged between a catalyst precursor of a film base material, and a catalyst precursor of coating membrane, Among three catalyst precursors, manufacture metal matrix composite and a metal membrane of desired thickness, A method according to claim 1 of adjusting according to modification of metal matrix composite, producing

porous structure of a film base material succeedingly, and making temporary coating membrane exfoliate thoroughly before formation of porous structure in a film base material, during formation, or after formation in that case.

[Claim 14]In addition to a catalyst precursor of a metal membrane and a film base material, it has a catalyst precursor of second another film base material of non-porosity, And a method according to claim 1 of arranging a catalyst precursor of a metal membrane between a catalyst precursor of a film base material, and a catalyst precursor of the second film base material, manufacturing metal matrix composite among three catalyst precursors, adjusting a metal membrane of desired thickness according to modification of metal matrix composite, and producing porous structure of a film base material succeedingly.

[Claim 15]Metal bipolar membrane a metal membrane's having a thickness of 1-20 micrometers, and an average pore size of a film base material exceeding 0.5 micrometer, and being less than 10 micrometers and which has a metal membrane on a metal membrane base material which has porous structure.

[Claim 16]The metal bipolar membrane according to claim 15 with a larger average pore size of a film base material than thickness of a metal membrane.

[Claim 17]The metal bipolar membrane according to claim 15 or 16 in which a metal membrane contains palladium or a palladium alloy, and a porous membrane base material contains a metal alloy of two phases or a polyphase.

[Claim 18]The metal bipolar membrane according to claim 17 in which a film base material contains an eutectic alloy.

[Claim 19]The metal bipolar membrane according to claim 18 in which a film base material contains the eutectic alloy AgCu.

[Claim 20]The metal bipolar membrane according to claim 19 whose copper content of an eutectic alloy is 20 to 80 mass % to total mass of an alloy.

[Claim 21]The metal bipolar membrane according to claim 20 in which a metal membrane contains PdAg23, PdCu40, or a PdY-alloy.

[Claim 22]The metal bipolar membrane according to claim 15 which has the thickness which a porous metal membrane base material is less than 100 micrometers, and exceeds 20 micrometers.

[Claim 23]Metal bipolar membrane which has a metal membrane between two metal membrane base materials a metal membrane's having a thickness of 1-20 micrometers, and an average pore size of a film base material exceeding 0.5 micrometer, and being less than 10 micrometers, and which have porous structure.

[Claim 24]The metal bipolar membrane according to claim 23 with a larger average pore size of a film base material than thickness of a metal membrane.

[Claim 25]The metal bipolar membrane according to claim 23 or 24 in which a metal membrane contains palladium or a palladium alloy, and a porous film base material contains a metal alloy of two phases or a polyphase.

[Claim 26]The metal bipolar membrane according to claim 25 in which a film base material contains an eutectic alloy.

[Claim 27]The metal bipolar membrane according to claim 26 in which a film base material contains the eutectic alloy AgCu.

[Claim 28]The metal bipolar membrane according to claim 27 whose copper content of an eutectic alloy is 20 to 80 mass % to total mass of an alloy.

[Claim 29]The metal bipolar membrane according to claim 28 in which a metal membrane contains PdAg23, PdCu40, or a PdY-alloy.

[Claim 30]The metal bipolar membrane according to claim 23 which has the thickness which a porous metal membrane base material is less than 100 micrometers, and exceeds 20 micrometers.

[Claim 31]Use of metal bipolar membrane given [ from Claim 15 as a gas separation membrane to 30 ] in any 1 paragraph.

[Claim 32]The use according to claim 31 for separating hydrogen from a gas mixture thing.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacturing method of the metal bipolar membrane on a porous membrane base material. This kind of metal bipolar membrane is used for separation of hydrogen from RIFO mate gas, in order for a gas mixture thing to dissociate and to supply fuel gas especially required for a fuel cell.

**[0002]** For the purpose, precise palladium membrane or palladium alloy membrane is usually used on the base material of porosity or non-porosity in palladium membrane or palladium alloy membrane, for example. As a base material of non-porosity, it divides and the foil which consists of metal of hydrogen permeability is used. The penetrability of the film of hydrogen increases as temperature rises. Therefore, a typical operating temperature is 300-600 \*\*.

**[0003]** T. S. Moss and R. C. Dye [Proc.-Natl. Hydrogen Assoc. Annu. U.S. Hydrogen Meet. and 8th (1997), 357-365] And T. S. Moss, N. M. Peachey, R. C. Snow, and R. C. Dye [Int. J. Hydrogen Energy 23(2), To (1998) and 99-106 ISSN:0360-3199], the membranous manufacture and use which are obtained by giving PdAg or Pd to both sides by negative pole spraying of the foil from the metal of the 5th subgroup are indicated. Since the layer thickness given by both sides may change, asymmetrical components arise (for example, : 0.1micrometer Pd/40micrometer V/0.5micrometer Pd). A penetration experiment shows 20 times higher hydrogen permeability as compared with Pd film by which the very thing support was carried out. Therefore, the indicated film is suitable for use of a PEM fuel cell system instead of the conventional contact gas purification stages (a water gas shift reaction and priority oxidation of CO).

**[0004]** It is not connected with the British patent No. 1292025 Description, or use of iron as a non-porous substrate for a porous palladium (- alloy)-layer, vanadium, tantalum, nickel, niobium, or its alloy is indicated. Palladium layers are about 0.6 mm in thickness, and are given with a press, thermal spraying, or an electrodeposition process by the base material which has a thickness of 12.7 mm. Subsequently, the thickness of the composite material produced in this way falls to 0.01-0.04 mm with rolling.

**[0005]** By carrying out mutual electrodeposition of the alloy metal from the 8th or 1 subgroup of the periodic table of palladium and an element on the metallic support body to which it is not stated separately in detail according to the Federal Republic of Germany patent 19738513CNo. 1 Description, Especially thin hydrogen separation membrane (thickness below 20 micrometers) can be manufactured. In order to change a mutual layer into a homogeneous alloy, suitable heat treatment may follow an electrodeposited process.

**[0006]** The metallic material and the charge of a ceramic material are suitable as a porous substrate for a palladium (- alloy)-film. According to JP,H05-078810,A (WPIDS 1993-140642) in that case, palladium can be given by the porous substrate, for example by a plasma spraying process.

**[0007]** Y. Lin, G. Lee, and M. Rei According to [Catal. Today 44 (1998) 343-349 and Int. J. offHydrogen Energy 25 (2000) 211-219]. The palladium membrane (20-25 micrometers of thickness) of defective non-\*\* can be manufactured on the tubular base material which consists of the porous stainless steel 316L in a nonelectrolytic plating method, and can be incorporated as a component in a steam reforming reaction machine. With the working temperature of 300-400 \*\*, the refined RIFO

mate containing 95 volume % H<sub>2</sub> is obtained. However, the optimal working temperature range at it which is restricted extremely, that is, less than 300 \*\* palladium membrane, When it exceeds 400-450 \*\* to the embrittlement caused by hydrogen starting, it is spread in palladium layers, and penetrable inferior-ization is imitated, and the alloy content in a stainless steel base material is \*\*. [0008]A nonelectrolytic plating method is preferably used for covering a ceramic base material. For example, CVD coating by palladium of the unsymmetrical porous ceramic used in the methane steam reforming reaction machine for separating hydrogen from a RIFO mate is indicated by E.Kikuchi [Catal. Today 56 (2000) 97-101]. The minimum thickness is 4.5 micrometers. The more a layer is thin, the more the airtightness of a layer must have been guaranteed any longer. In addition to CVD coating by pure Pd, coating with a palladium alloy is also possible, and an alloy with silver prevents embrittlement of palladium membrane in that case, and the permeability of hydrogen is increased.

[0009]In addition to pure hydrogen separation membrane, the film which prepares the reactant layer for the use in a fuel cell system in addition to hydrogen content delaminate (palladium) is indicated repeatedly. Therefore, the porous substrate of the palladium (- alloy)-film may be covered with the field which is not covered with Pd, for example by the combustion catalyst. The heat emitted on the occasion of the combustion in respect of reactivity is used for maintaining the operating temperature of hydrogen separation membrane simultaneously (the European patent publication of unexamined application 0924162ANo. 1 Description). Such a component is incorporated behind a reformer in a refining process, or is directly incorporated into a reformer (European patent publication of unexamined application 0924161ANo. 1, the No. 0924163A1 Description).

[0010]To hydrogen separation in the fuel cell field, are not only usable in palladium membrane. The concept of use of the layer membrane in which an assembly is universally possible is introduced to the European patent 0945174ANo. 1 Description.

The layer which this is fine porosity and consists of the plastic of discontiguous-selection nature, two or more ceramic layers, and/or metal (preferably the 4th, 5, or 8 subgroups) of discontiguous-selection nature may be contained, In that case, these layers are given on the porous substrate (glass, ceramics, a metal foamed body, carbon, or porous plastics).

[0011]The purpose of development of the metal membrane for separation of hydrogen from a gas mixture thing is to obtain the high transmissivity of hydrogen. For the purpose, a metal membrane must be formed as thinly as possible so that the leakage of the form of a hole may not arise in that case. Such a film is processed only in the supported form and it deals in it. The film base material must have high porosity, in order to have the smallest possible influence to the permeability of hydrogen. Therefore, in the case of the publicly known manufacturing method of the supported film, the difficulty of carrying out the separation deposit of the film without a defect on a porous substrate exists. Under the present circumstances, two problems arise. How to have been indicated, for example for the separation deposit of palladium or a palladium alloy can guarantee first the membrane layer which does not have a defect relatively to one from specific thickness. This minimum thickness is in about 4-5 micrometers. it which needs for the covering art used for giving of the membrane layer to a porous membrane base material top not to exceed a value with a specific average pore size of a film base material on the other hand -- that is, -- otherwise, it is because covering which is connected and a defect does not have is unable to be given. Therefore, the aperture of a publicly known film support material, for example, a porous ceramic, or a porous metal base material is less than 0.1 micrometer. It will be said that this cannot fall to the range of a value with desirable flow resistance of the gas which passes along fine pores.

[0012]The electrochemical process which manufactures the film of fine-pores non-\*\* protected with the porous metal object which uses palladium as a base by the international patent application official announcement of/[ 89th ] No. 04556 Description is indicated. According to said method, alloy foil (preferably brass) produces the palladium (- silver)-film of fine-pores non-\*\* on a porous metallic support body by what is electrodeposited with palladium or palladium / silver by one side (thickness of palladium layers: about 1 micrometer). The porosity of a base material is produced afterwards according to elution of the base metal ingredient from brass foil. Although elution is performed electrochemically and both base material ingredients are first taken in a solution in a

cyclic process in that case, the separation deposit of the noble metal component is carried out again directly at palladium layers (electrochemical recrystallization). since fewer noble metal components of the alloy of the form of foil advance quantitatively in a solution operationally in that case -- a porous metal object -- porous copper body remains as a base material for palladium / silver-film preferably.

[0013]The brass foil used as a base material dissolves thoroughly the method by the international patent application official announcement of/[ 89th ] No. 04556 Description as a matter of fact, and it has the fault that it must newly assemble again by electrochemical recrystallization. Thereby, the junction between palladium layers and base material foil is destroyed. The mechanical strengths of the recrystallized foil are few, and the porosity is indefinite.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]SUBJECT of this invention was [ for manufacture of the metal bipolar membrane for separating hydrogen from a gas mixture thing ] easy, and was indicating the method which expense does not require. Another object of this invention is metal bipolar membrane in which the film base material has the high porosity (an average pore size and pore volume) which is not realized until now. Metal bipolar membrane with a larger average pore size of a film base material than the thickness of a metal membrane is an object of this invention.

[0015]

[Means for Solving the Problem]This object and another object of this invention are solved by a manufacturing method of metal bipolar membrane containing a metal membrane base material which has a metal thin film and porous structure which have desired thickness, and a metal membrane and a film base material consist of two different metal or metal alloys in that case. This method installs a catalyst precursor of a metal membrane on a nonvesicular catalyst precursor of a metallic support body, manufactures metal matrix composite among both catalyst precursors, adjusts thickness of a request of a metal membrane according to modification of metal matrix composite, and it is characterized by producing porous structure of a film base material succeedingly.

[0016]That is, according to this invention, for manufacture of metal bipolar membrane, a metallic foil of fine-pores non-\*\* is left with inner substance. In that case, a metallic foil which has a thickness of 50-100 micrometers is used for a actual gas separation membrane. Foil of this thickness is the metal engineering method, practically, is manufactured by fine-pores non-\*\*, and is sold at quality which stood high. This foil is installed on a thicker metallic foil (or sheet metal), and this forms a film base material like backward. Then, metal matrix composite is formed among both metallic foils. This is preferably performed using the roll clad method, explosive cladding, or diffusion welding. A result is a two-layer lamination. Defecating the contact surface carefully and carrying out surface texturing by a publicly known method, before junction of a metallic foil, deserves recommendation.

[0017]In the case of manufacture of metal matrix composite, reduction of a certain specific thickness is already performed by this method. Another deformation process is continued using combination of rolling, a press, flow shaping, deep drawing, or this modification art until a metal membrane of desired thickness is attained by this. For this reason, heat treatment between required measures, for example, each modification, is publicly known to a person skilled to metal. A form of completed metal bipolar membrane is not restricted to an even film in that case. Metal bipolar membrane may change into various geometric structures rather, and this has additionally the advantage [ mechanical stability / the ] substantially of being better than an even film of the same wall thickness. For this reason, usable art is rolling, a press, flow shaping, or deep drawing, for example. In particular, modification of metal bipolar membrane to a thin small tube can be mentioned using the drawing-out method.

[0018]A ratio of thickness between a metal membrane in completed metal bipolar membrane and a film base material is in 1:5-1:20 preferably, and \*\*\*\*'s in a ratio of thickness of start foil before metal engineering processing.

[0019]Metal engineering manufacture a metal membrane was indicated to be has the decisive advantage that it may originate in a metallic foil without quality fine pores to publicly known coating, and even if flexibility of the fine pores also responds to a modification process, it is guaranteed.

[0020]First, porous structure of base material foil is produced after an end of a modification process. Porous structure is the open pore structure of having statistical distribution of regular hole structure which can be manufactured, for example by chemicals, Electrochemistry Sub-Division, or a physical etching process, an aperture, and fine-pores arrangement. Preferably, the latter structure is used. This can be produced by a catalyst precursor of a film base material containing a metal alloy of a two phase or a polyphase, and making one or an alloy phase beyond it electrochemically eluted from a film base material after manufacture and modification of metal matrix composite.

[0021]Preferably, a film base material contains an eutectic alloy and porous structure is formed more by electrochemical elution of a phase of a base metal (electronegativity) in that case. For example, especially the eutectic alloy AgCu containing a phase which is rich in a phase which is rich in Ag, and Cu is suitable. It is eluted very easily and a phase which is rich in Cu is sold at an electrochemical process. Most phases which are rich in Ag are still untouched in that case.

According to the international patent application official announcement of [ 89th ] No. 04556 Description, to being eluted thoroughly and redesigned, a skeleton hard from an alloy phase which is rich in Ag is obtained, and a film base material \*\*\*\*s at the stability of - film base material, and has an effect of plus according to this invention.

[0022]Since another advantage of a method by this invention is in the ability to be adjusted [ whether field structure of a film base material of metal of a two phase or a polyphase changes with selection of alloy composition, and heat treatments of a specific range, and ], it enables intentional control of porosity of a film base material. The aperture can change with these methods in the far more big range rather than based on a traditional method. For example, it is also possible especially to form an average pore size of a film base material more greatly than thickness of a metal membrane.

Preferably, its best is done in an average pore size of a film base material to become for it to be larger than 0.5 micrometer and smaller than 10 micrometers.

[0023]Preferably, a copper content of an eutectic alloy is 20 to 80 mass % to total mass of an alloy. Before elution of an alloy phase which is rich in Cu from a film base material, metal bipolar membrane is applied to heat treatment at 400-750 \*\*. It is again canceled by structure modification caused by modification process, and, on the other hand, thereby, the porosity of the after that of structure of a film base material and by extension, a desired method can be affected.

[0024]It is carrying out suitable [ of a proposed method ] to manufacture of a metal membrane supported from various materials. However, a metal membrane contains palladium or a palladium alloy which has the desirable especially advantageous characteristic as a gas separation membrane. A suitable palladium alloy is PdAg23, PdCu40, or a PdY-alloy, for example.

[0025]Another feature of this method is the fact of structure of an interface of a metal membrane being given by a surface structure of a metallic foil used by manufacture, being comparatively smooth by extension, and obtaining. Generation which porosity in a film base material follows affects a chisel un-substantially at a surface structure of a metal membrane. Therefore, a completed metal membrane has very homogeneous thickness, and is substantially smooth.

[0026]When manufacturing a gas separation membrane, its best is done in the slightest possible thickness in order to contribute a film to high hydrogen permeability. A gas separation membrane of palladium which has the thickness which exceeds 20 micrometers, or a palladium alloy is only hardly interested in separating hydrogen from a gas mixture thing for high expense of the precious metals, and few of its penetrability. It is still more nearly very difficult to obtain a film which has the thickness below 1 micrometer by a proposed method on the other hand, and it may have many defects. Moreover, the permeability of gas which is not desirable also increases by this slight thickness. Based on an operation of these both sides, separating power of a film which has the thickness below 1 micrometer falls to a value which must have been permitted any longer. Therefore, a gas separation membrane which has a thickness of 5-1 micrometer is preferably manufactured using this method.

[0027]It is used in order that a porous metal membrane base material may protect a thin metal membrane as compared with a metal membrane supported by freedom of the same thickness, and a film base material should carry out [ inferior ]-izing of the permeability of bipolar membrane as small as possible in that case. On the other hand, the minimum thickness with a specific film base material is required in order to ensure mechanical stability which needs bipolar membrane.

Therefore, it should be less than 100 micrometers, and thickness of a film base material must reach and must not be less than 20 micrometers. Its best is preferably done in a 50-20-micrometer-thick film base material.

[0028]A method indicated until now produces metal bipolar membrane according to metal engineering modification of arrangement made two-layer [ of a catalyst precursor of a metal membrane and a catalyst precursor of a film base material ]. In order to improve processability in a metal engineering modification process, it is advantageous to a specific material combination thing of a metal membrane and a film base material to make a metal membrane temporarily equipped with coating membrane, and it obtains in it. A base metal alloy or a metal alloy easily removable by a chemical method is chosen as material for coating membrane, without attacking a metal membrane or a film base material in that case. As for a front stirrup of formation of porosity in a film base material, coating membrane may be removed behind simultaneous.

[0029]Naturally an already made embodiment to material selection for thickness in a metal membrane, an object for film base materials, and completed metal matrix composite and porosity of a film base material is applied to this strange method.

[0030]In another strange method, the second film base material is used instead of temporary coating membrane. In this case, a metal membrane is arranged among both film base materials. After a modification process is completed, required porosity arises in both film base materials. Therefore, the second film base material consists of the advantageously same material as the first film base material.

[0031]In this way, processing output of this strange method is symmetrical, and is the metal bipolar membrane of three layers, and both sides of an original gas separation membrane are covered with a porous metal membrane base material in that case. In the case of a specific material combination thing, this strange method also has good processability by the time of a metal engineering modification process rather than a case where two-layer metal bipolar membrane is manufactured. For this strange method, it is already mentioned in a Description about selection of material for thickness in metal matrix composite completed a row a metal membrane and for film base materials, and porosity of a film base material.

[0032]Metal bipolar membrane manufactured by a method by this invention is used for separation of hydrogen from RIFO mate gas from a gas mixture thing especially preferably. Various strange methods enable manufacture of metal bipolar membrane in which a film base material has the high porosity (an average pore size and pore volume) which is not realized until now. It is the thickness of a 1-5-micrometer gas separation membrane preferably, and a film base material has 1-20 micrometers of average pore sizes which exceed 0.5 micrometer and are less than 10 micrometers. That is, an average pore size in a film base material is able to use a method indicated above and to produce larger metal bipolar membrane than thickness of a gas separation membrane for the first time. Therefore, such metal bipolar membrane has the hydrogen permeability which stood high.

[0033]This invention is explained still in detail by the following examples.

[0034]

[Example]Example 1: the strip (size: 30x0.07x500 mm) which consists of PdAg23 has been arranged between the strips (size: 30x1.0x500 mm) of two sheets which consist of AgCu28. Beforehand, the contact surface was defecated carefully and surface texturing was carried out mechanically. The strip of three sheets was welded together in the front face, and, subsequently it was made to join mutually in metal engineering by the hot-rolling clad method. For the purpose, it continued under protection gas (argon) in the period for 20 minutes, the strip was annealed all over the tubular furnace at 600 \*\*, it rolled on the roll body (200 \*\*) subsequently preheated with 45% of deformation degree (Umformgrad), and the strip of one sheet was made to form.

[0035]Another modification for giving the metal bipolar membrane which has 0.1 total mm in thickness was carried out with the process annealing in 600 \*\* for [ in the inside of a tubular furnace ] 15 minutes under protection gas according to the conventional strip rolling on the cold conditions which have about 15% of deformation degree, and about 70% of total deformation degree.

[0036]After completing a rolling process, it continued in the period for 30 minutes, and metal composite foil was covered over heat treatment under protection gas (argon) at 600 \*\*, and was

defecated by cathode degreasing. Subsequently, anode elution was carried out with the fixed bath voltage of 220 mV [ the process of the inside of the sulfuric acid electrolysis solution which has 10% sulfuric acid operated with a potentiostat at 40 \*\* in \*\*\*\*\* by Cu in an AgCu28-alloy, and 16 hours ]. This produced open pore structure in film base material foil.

[0037]The picture in metallographic tests and the scanning type electron microscope about the produced section of metal bipolar membrane which was produced eventually showed the porous AgCu support layer which has 3-5-micrometer thickness and has the degree of open pore, and 1-2 micrometers in an aperture to the dense PdAg film which has adhered firmly, and both sides.

[0038]Example 2: in this example, the gas separation membrane supported by one side was manufactured. It goes together in a gas supply side and bipolar membrane, depends for the advantage of arrangement of this one side, and it is a free larger inflow side about a low diffused resistor.

[0039]The strip (size of 30x0.07x500 mm) which consists of PdAg23 has been arranged on the strip (size of 30x1.0x500 mm) which consists of AgCu28. The strip of two sheets was welded together in the front face. Beforehand, surface texturing of the contact surface of a strip was defecated and carried out as indicated for Example 1.

[0040]Metal matrix composite was carried out like Example 1, and was produced by the hot-rolling clad method. Further processing was also carried out as indicated by Example 1.

[0041]Example 3: in this example, the gas separation membrane supported on one side was manufactured similarly. In order to make a clad process easy, the second foil consisted of copper to having placed the strip (size: 30x0.07x500 mm) which consists of PdAg23 between the strips of two sheets, and one of them having consisted of AgCu28 alloy, and having formed the base material successingly. A copper strip is used only as temporary protection foil, and it is thoroughly removed between electrolytic treatment, and fine pores are formed into film base material foil.

[0042]Example 4: tubular metal bipolar membrane was produced in this example.

[0043]The circular plate (; [ 60 mm in diameter ] 1 mm in thickness) which consists of PdAg23 was placed between the circular plate of the lower part which consists of AgCu28 (; [ 60 mm in diameter ] 12 mm in thickness), and the circular plate of the copper (; [ 60 mm in diameter ] 8 mm in thickness) upper part. Beforehand, the contact surface was defecated carefully and surface texturing was carried out.

[0044]The circular plate was inserted into the hydraulic press, and it pressed together with the compression pressure of 2000 kg/cm<sup>2</sup>, and metal matrix composite was produced. This produces reduction of about 10% of thickness. In this way, from the produced composite material plate, the cylindrical shape pellet which has 12 mm in diameter was started, and the wall fabricated by the flow molding method of the opposite direction using the hydraulic press from the inside to the tubular blank which consists of a copper layer, 23 layers of PdAg(s), and 28 layers of AgCu(s) outside. The conventional tube drawing draws out a tubular blank after heat treatment for 20 minutes, and forced cooling at 600 \*\* under protection gas, and the pipe which has an outer diameter of 2 mm and 0.2 mm of all the wall thickness at two or more processes is made to form. Process annealing which was suitable for sufficient softening annealing for the further modification between each drawing-out processes was carried out.

[0045]The copper layer found out by electrochemical processing on the inner surface of a tube wall was removed thoroughly, and since the alloy phase which is rich in Cu from an outside AgCu alloy was made eluted, PdAg23 small tube of the thin wall which has a porous silver protector outside was obtained.

[0046]Example 5: although Example 4 was repeated, since the circular plate of the copper used only for the temporary protection purpose was omitted this time, the PdAg surface existed in the tube interior before final electrochemical processing directly. Thereby, in the case of the especially small tube diameter, difficult elution of inner surface coating was unnecessary.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-153737  
(P2002-153737A)

(43)公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
B 0 1 D 69/10		B 0 1 D 69/10	4 D 0 0 6
53/22		53/22	4 E 0 6 7
71/02	5 0 0	71/02	5 0 0 5 H 0 2 7
B 2 3 K 20/00	3 6 0	B 2 3 K 20/00	3 6 0 F
20/04		20/04	B

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-245737(P2001-245737)

(22)出願日 平成13年8月13日 (2001.8.13)

(31)優先権主張番号 1 0 0 3 9 5 9 5. 3

(32)優先日 平成12年8月12日 (2000.8.12)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 393027109

ディー エム シー ツー デグサ メタルズ キャタリスト セルデック アクチ エンゲゼルシャフト

dmc 2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン グートロイトシュトラーセ

215

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属複合膜の製造法、そのような金属複合膜及びその使用

(57)【要約】

【課題】 金属膜及び膜支持体が2つの異なる金属又は金属合金からなり、所望の厚さを有する薄い金属膜及び多孔性構造を有する金属膜支持体を含有している金属複合膜の製造法。

【解決手段】 金属膜の前駆物質を、金属支持体の非多孔質前駆物質上に設置し、双方の前駆物質の間で金属複合材料を製造し、金属膜の所望の厚さを金属複合材料の変形により調節し、引き続き膜支持体の多孔性構造を生じさせる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 所望の厚さを有する金属薄膜及び多孔性構造を有する金属膜支持体を含み、その際、金属膜及び膜支持体が2つの異なる金属又は金属合金からなる金属複合膜を製造する方法において、金属膜の前駆物質を膜支持体の非多孔性前駆物質上に配置し、金属複合材料を双方の前駆物質の間で製造し、所望の厚さの金属膜を、金属複合材料の変形により調節し、引き続き膜支持体の多孔性構造を生じさせることを特徴とする、金属複合膜の製造法。

【請求項2】 金属複合材料を、ロールクラッド法、爆着クラッド法又は拡散溶接を用いて生じさせる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 金属複合材料の変形を、圧延、プレス、流動成形、深絞り又はこれらの変形技術の組み合わせを用いて行う、請求項2記載の方法。

【請求項4】 金属複合膜を、引抜き法を用いて細管に変形させる、請求項3記載の方法。

【請求項5】 金属膜が、パラジウム又はパラジウム合金を含有し、かつ膜支持体の前駆物質が、2相又は多相の金属合金を含有し、かつ金属複合材料の製造及び変形後に膜支持体の多孔性構造を、膜支持体の1つ又はそれ以上の合金相の電気化学的溶出により生じさせる、請求項1記載の方法。

【請求項6】 膜支持体の前駆物質が共融合金を含有し、かつ多孔性構造をより卑金属（より電気陰性）の相の電気化学的溶出により形成させる、請求項5記載の方法。

【請求項7】 膜支持体の前駆物質が共融合金A g C uを含有し、かつ多孔性構造をC uに富む相の電気化学的溶出により形成させる、請求項6記載の方法。

【請求項8】 共融合金の銅含量が、合金の全質量に対して20～80質量%である、請求項7記載の方法。

【請求項9】 C uに富む合金相の溶出を、400～750℃の熱処理後に行う、請求項8記載の方法。

【請求項10】 金属膜が、P d A g 2 3、P d C u 4 0又はP d Y—合金を含有する、請求項9記載の方法。

【請求項11】 多孔性の金属膜支持体が、100μmを下回りかつ20μmを上回る厚さを有する、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 金属膜が、20μmを下回りかつ1μmを上回る厚さを有する、請求項11記載の方法。

【請求項13】 金属膜及び膜支持体の前駆物質に加えて、卑金属合金又は金属合金からなる一時的な被覆膜の前駆物質を備え、かつ金属膜の前駆物質を膜支持体の前駆物質と被覆膜の前駆物質との間に配置し、金属複合材料を3つの前駆物質の間で製造し、所望の厚さの金属膜を、金属複合材料の変形により調節し、引き続き膜支持体の多孔性構造を生じさせ、その際、一時的な被覆膜を、膜支持体中の多孔性構造の形成前、形成中又は形成

後に完全に剥離させる、請求項1記載の方法。

【請求項14】 金属膜及び膜支持体の前駆物質に加えて、別の非多孔性の第二の膜支持体の前駆物質を備え、かつ金属膜の前駆物質を、膜支持体の前駆物質と第二の膜支持体の前駆物質との間に配置し、3つの前駆物質の間で金属複合材料を製造し、所望の厚さの金属膜を、金属複合材料の変形により調節し、引き続き膜支持体の多孔性構造を生じさせる、請求項1記載の方法。

【請求項15】 金属膜が1～20μmの厚さを有し、かつ膜支持体の平均孔径が0.5μmを上回りかつ10μmを下回ることを特徴とする、多孔性構造を有する金属膜支持体上に金属膜を有している金属複合膜。

【請求項16】 膜支持体の平均孔径が金属膜の厚さよりも大きい、請求項15記載の金属複合膜。

【請求項17】 金属膜がパラジウム又はパラジウム合金を含有しており、かつ多孔性膜支持体が2相又は多相の金属合金を含有している、請求項15又は16記載の金属複合膜。

【請求項18】 膜支持体が共融合金を含有している、請求項17記載の金属複合膜。

【請求項19】 膜支持体が共融合金A g C uを含有している、請求項18記載の金属複合膜。

【請求項20】 共融合金の銅含量が、合金の全質量に対して20～80質量%である、請求項19記載の金属複合膜。

【請求項21】 金属膜がP d A g 2 3、P d C u 4 0又はP d Y—合金を含有している、請求項20記載の金属複合膜。

【請求項22】 多孔性の金属膜支持体が100μmを下回りかつ20μmを上回る厚さを有している、請求項15記載の金属複合膜。

【請求項23】 金属膜が1～20μmの厚さを有しており、かつ膜支持体の平均孔径が0.5μmを上回りかつ10μmを下回ることを特徴とする、多孔性構造を有する2つの金属膜支持体の間に金属膜を有する金属複合膜。

【請求項24】 膜支持体の平均孔径が金属膜の厚さよりも大きい、請求項23記載の金属複合膜。

【請求項25】 金属膜がパラジウム又はパラジウム合金を含有しており、かつ多孔性の膜支持体が2相又は多相の金属合金を含有している、請求項23又は24記載の金属複合膜。

【請求項26】 膜支持体が共融合金を含有している、請求項25記載の金属複合膜。

【請求項27】 膜支持体が共融合金A g C uを含有している、請求項26記載の金属複合膜。

【請求項28】 共融合金の銅含量が、合金の全質量に対して20～80質量%である、請求項27記載の金属複合膜。

【請求項29】 金属膜が、P d A g 2 3、P d C u 4

0又はPdY一合金を含有している、請求項28記載の金属複合膜。

【請求項30】多孔性の金属膜支持体が、100μmを下回りかつ20μmを上回る厚さを有している、請求項23記載の金属複合膜。

【請求項31】ガス分離膜としての請求項15から30までのいずれか1項記載の金属複合膜の使用。

【請求項32】ガス混合物から水素を分離するための請求項31記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔性膜支持体上の金属複合膜の製造法に関する。この種類の金属複合膜は、ガス混合物の分離、特に燃料電池に必要な燃料ガスを供給するためにリフオメートガスからの水素の分離に使用される。

【0002】このためには、通常、パラジウム膜又はパラジウム合金膜を多孔性又は非多孔性の支持体上で、例えば緻密なパラジウム膜又はパラジウム合金膜が使用される。非多孔性の支持体として、とりわけ、水素透過性の金属からなる箔が使用される。水素の膜の透過能は、温度が上昇するにつれて増大する。従って、典型的な運転温度は300～600℃である。

【0003】T. S. Moss及びR. C. Dye [Proc.-Natl. Hydrogen Assoc. Annu. U.S. Hydrogen Meet., 8th (1997), 357-365]及びT. S. Moss, N. M. Peachey, R. C. Snow及びR. C. Dye [Int. J. Hydrogen Energy 23(2), (1998), 99-106 ISSN:0360-3199]には、第5亜族の金属からの箔の陰極噴霧によりPdAg又はPdを両面に施与することにより得られる膜の製造及び使用が記載されている。両面に施与される層の厚さは変えてよいので、非対称成分が生じる(例えば:0.1μm Pd/40μm V/0.5μm Pd)。透過実験は、自体支持されたPd膜と比較して20倍高い水素透過性を示す。従って、記載された膜は、従来の接触ガス精製段階(水性ガスシフト反応及びCOの優先酸化)の代わりに、PEM燃料電池系の使用に適している。

【0004】英國特許第1292025号明細書には、繋がっていない又は多孔性のパラジウム(一合金)一層のための非多孔性支持体としての鉄、バナジウム、タンタル、ニッケル、ニオブ又はその合金の使用が記載されている。パラジウム層は、12.7mmの厚さを有する支持体に約0.6mmの厚さで、プレス、溶射又は電着法によって施与される。ついで、こうして生じる複合材料の厚さは、圧延により0.01～0.04mmに低下される。

【0005】ドイツ連邦共和国特許第19738513C1号明細書によれば、パラジウム及び元素の周期表の第8又は1亜族からの合金金属を、詳細に個々に述べられていない金属支持体上に交互電着することにより、特

に薄い水素分離膜(20μm未満の層厚)は製造することができる。交互層を均質な合金に変換するために、適切な熱処理が電着プロセスに続いてよい。

【0006】金属材料並びにセラミック材料は、パラジウム(一合金)一膜のための多孔性支持体として適している。その際、特開平05-078810号公報(WPIDS 1993-140642)によれば、パラジウムは、例えばプラスマ溶射法により多孔性支持体に施与されることができる。

10 【0007】Y. Lin, G. Lee及びM. Rei [Catal. Today 44 (1998) 343-349及びInt. J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 211-219]によれば、欠陥不含のパラジウム膜(層厚20～25μm)は、無電解めっき法において多孔性ステンレス鋼316Lからなる管状の支持体上に製造することができ、かつ水蒸気改質反応器中で構成要素として組み入れられることができる。300～400℃の作業温度で、95体積% H<sub>2</sub>を含有している精製されたリフオメートが得られる。しかしながら、最適な作業温度範囲は極めて制限される、それというのも、300℃未満でパラジウム膜は、水素により引き起こされた脆化が始まるのに対して、400～450℃を上回ると、ステンレス鋼支持体中の合金成分はパラジウム層に拡散しあつ透過性の劣悪化をまねく。

20 【0008】無電解めっき法は、セラミック支持体を被覆するのに好ましくは使用される。例えば、水素をリフオメートから分離するためのメタン水蒸気改質反応器中で使用される非対称の多孔性セラミックのパラジウムでのCVDコーティングは、E.Kikuchiにより記載されている[Catal. Today 56 (2000) 97-101]。最小の層厚は4.5μmである。層が薄ければ薄いほど、層の気密性はもはや保証され得ない。純粋なPdでのCVDコーティングに加えて、パラジウム合金でのコーティングも可能であり、その際、銀との合金がパラジウム膜の脆化を防止し、かつ水素の透過性を増大させる。

30 【0009】純粋な水素分離膜に加えて、燃料電池系における使用に、水素分離層(パラジウム)に加えて反応性層を備えている膜が繰り返し記載されている。従って、パラジウム(一合金)一膜の多孔性支持体は、例えばPdで被覆されていない面に、燃焼触媒で覆われていてよい。反応性面での燃焼の際に放出された熱は、同時に水素分離膜の運転温度を維持するのに利用される(欧洲特許出願公開第0924162A1号明細書)。そのような構成要素は、改質プロセスにおいてリフオーマーの後方で組み入れられるか又はリフオーマー中に直接組み込まれる(欧洲特許出願公開第0924161A1号、同第0924163A1号明細書)。

40 【0010】更に、燃料電池分野における水素分離にはパラジウム膜が使用可能だけではない。欧洲特許第0945174A1号明細書には、普遍的に組立可能な層膜の使用の概念が紹介されており、これは微多孔性で、

分離選択性のプラスチック及び／又は複数のセラミック層及び／又は分離選択性の金属（好ましくは第4、5又は8亜族）からなる層を含有していてよく、その際、これらの層は多孔性支持体（ガラス、セラミック、金属発泡体、カーボン又は多孔性プラスチック）上に施与されている。

【0011】ガス混合物からの水素の分離のための金属膜の開発の目的は、水素の高い透過率を得ることである。このためには、金属膜が、その際穴の形の漏れが生じないように、できるだけ薄く形成されなければならぬ。そのような膜は、支持された形でのみ加工される。膜支持体は、水素の透過性にできるだけ少ない影響を及ぼすためには、高い多孔度を有していなければならぬ。従って、支持された膜の公知の製造法の場合には、欠陥のない膜を多孔性支持体上に分離析出させるという困難が存在する。この際、2つの問題が生じる。1つには、例えばパラジウム又はパラジウム合金の分離析出のための記載された方法は、まず最初に特定の層厚から相対的に欠陥のない膜層を保証しうる。この最小層厚は、約4～5μmにある。他方では、多孔性膜支持体上への膜層の施与のために使用された被覆技術は、膜支持体の平均孔径が、特定の値を上回るべきではないことを必要とする、それというのも、さもないと繋がりかつ欠陥のない被覆が施与されることは不可能であるからである。従って、公知の膜支持体材料、例えば多孔性セラミック又は多孔性金属支持体の孔径は、0.1μm未満である。これは、細孔を通るガスの流れ抵抗が望ましい値の範囲に低下され得ないということになる。

【0012】国際特許出願公表第89/04556号明細書には、パラジウムをベースとする多孔性金属体により保護された細孔不含の膜を製造する電気化学的方法が記載されている。前記方法によれば、細孔不含のパラジウム（-銀）一膜は、多孔性の金属支持体上に、合金箔（好ましくは黄銅）が片面でパラジウム又はパラジウム／銀で電着される（パラジウム層の厚さ：約1μm）ことにより生じる。支持体の多孔度は後から、黄銅箔からの卑金属成分の溶出により生じる。溶出は、電気化学的に行われ、その際、循環法において、まず最初に双方の支持体成分を溶液中に取るけれども、しかし貴金属成分は直接に再びパラジウム層に分離析出される（電気化学的再結晶）。箔の形の合金のより少ない貴金属成分は、その際、実施上溶液中で定量的に進行するので、多孔性金属体、好ましくは多孔性銅体は、パラジウム／銀一膜のための支持体として残る。

【0013】国際特許出願公表第89/04556号明細書による方法は、支持体として使用される黄銅箔が事实上完全に溶解し、かつ電気化学的再結晶により再び新たに組み立てなければならないという欠点を有する。これにより、パラジウム層と支持体箔との間の接合は破壊される。再結晶された箔の機械的強度は僅かであり、かつ

その多孔度は不確定である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ガス混合物から水素を分離するための金属複合膜の製造のための簡単で費用のかからない方法を記載することであった。本発明の別の対象は、その膜支持体がこれまで実現化されていない高い多孔度（平均孔径及び細孔容積）を有する金属複合膜である。更に、膜支持体の平均孔径が金属膜の厚さよりも大きい金属複合膜が本発明の対象である。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のこの対象及び別の対象は、所望の厚さを有する金属薄膜及び多孔性構造を有する金属膜支持体を含有している金属複合膜の製造法により解決され、その際、金属膜及び膜支持体は2つの異なる金属又は金属合金からなる。本方法は、金属膜の前駆物質を、金属支持体の非多孔質前駆物質上に設置し、双方の前駆物質の間で金属複合材料を製造し、金属膜の所望の厚さを金属複合材料の変形により調節し、引き続き膜支持体の多孔性構造を生じさせることにより特徴付けられる。

【0016】即ち、本発明によれば、金属複合膜の製造のためには、中実で細孔不含の金属箔から出発している。その際、実際のガス分離膜には、50～100μmの厚さを有する金属箔が使用される。この厚さの箔は、金属工学的方法で、卓越した品質で実地上、細孔不含で製造されうる。この箔は、より厚い金属箔（又は薄板）上に設置され、これは後ほどの膜支持体を形成する。その後、金属複合材料が双方の金属箔の間で形成される。

30 これは、好ましくはロールクラッド法、爆着クラッド法又は拡散溶接を用いて行われる。結果は、2層のラミネートである。金属箔の接合前に、その接触面を公知方法で入念に清浄化しつつ粗面仕上げすることが推奨に値する。

【0017】金属複合材料の製造の際に、この方法により、既にある特定の厚さの減少が行われる。これに、所望の厚さの金属膜が達成されるまで、別の変形過程は、圧延、プレス、流動成形、深絞り又はこの変形技術の組み合わせを用いて続ける。このために必要な措置、例えば個々の変形の間の熱処理は、金属に熟知した人には公知である。完成した金属複合膜の形は、その際、平らな膜に制限されない。金属複合膜は、むしろ、様々な幾何学的構造に変形されてよく、これは付加的にその機械的安定性が実質的に同じ壁厚の平らな膜よりも良好であるという利点を有する。このために使用可能な技術は、例えば、圧延、プレス、流動成形又は深絞りである。特に、引抜き法を用いて薄い細管への金属複合膜の変形を挙げることができる。

40 【0018】完成した金属複合膜中の金属膜と膜支持体との間の厚さの比は、好ましくは1：5～1：20にあ

り、金属工学的な加工前の出発箔の厚さの比に相応する。

【0019】金属膜の、記載された金属工学的製造は、公知の被覆法に対して、高品質の細孔のない金属箔に起因しうるという決定的な利点を有し、その細孔の自由度も、変形プロセスに応じても保証される。

【0020】まず最初に、変形プロセスの終了後に、支持体箔の多孔性構造は生じる。多孔性構造は、例えば化学、電気化学又は物理的エッチングプロセスにより製造されることができる規則的な穴構造並びに孔径及び細孔配置の統計学的分布を有する開放気孔構造である。好ましくは、後者の構造が使用される。これは、膜支持体の前駆物質が二相又は多相の金属合金を含有し、かつ金属複合材料の製造及び変形後に1つ又はそれ以上の合金相を電気化学的に膜支持体から溶出させることによって生じることができる。

【0021】好ましくは、膜支持体は共融合金を含有し、その際、多孔性構造は、より卑金属（より電気陰性）の相の電気化学的溶出により形成される。例えば、A gに富む相及びCuに富む相を含有する共融合金A g Cuが特に適している。Cuに富む相は、電気化学的過程で極めて容易に溶出されうる。A gに富む相はその際殆ど手つかずのままである。国際特許出願公表第89/04556号明細書によれば、膜支持体は完全に溶出されかつ再設計されるのに対し、本発明によればA gに富む合金相からの硬質な骨格が得られ—膜支持体の安定性に相応してプラスの効果を有する。

【0022】本発明による方法の別の利点は、二相又は多相の金属の膜支持体の領域構造が、合金組成の選択及び特定の範囲の熱処理により変化されるか調節されることができることがある。膜支持体の多孔度の意図的な制御を可能にする。孔径は、本方法により、伝統的な方法によるよりもはるかにより大きな範囲で変化されることが可能である。例えば、殊に、膜支持体の平均孔径を、金属膜の厚さよりも大きく形成することも可能である。好ましくは、膜支持体の平均孔径は0.5 μmより大きく10 μmより小さくなるよう努力される。

【0023】好ましくは、共融合金の銅含量は合金の全質量に対して20～80質量%である。膜支持体からのCuに富む合金相の溶出前に、金属複合膜は400～750°Cで熱処理にかけられる。これにより、一方では変形プロセスにより引き起こされた構造変形により、再び取り消されかつ他方ではこれにより膜支持体の構造、ひいては所望の方法のその後の多孔性に影響を及ぼしうる。

【0024】提案された方法は、多様な材料からの支持された金属膜の製造に適当している。しかしながら、金属膜は、好ましくはガス分離膜として特に有利な特性を有するパラジウム又はパラジウム合金を含有する。適しているパラジウム合金は、例えば、PdAg23、Pd

Cu40又はPdY—合金である。

【0025】本方法の別の特徴は、金属膜の境界面の構造が、製造で使用される金属箔の表面構造により与えられ、ひいては比較的なめらかでありますという事実である。膜支持体中の多孔度の引き続く生成は、非実質的にのみに金属膜の表面構造に影響を及ぼす。従って、完成した金属膜は、極めて均質な厚さを有し、かつ実質的なめらかである。

【0026】ガス分離膜を製造する場合には、できるだけ僅かな膜厚が、膜を高い水素透過性に寄与するために努力される。20 μmを上回る厚さを有するパラジウム又はパラジウム合金のガス分離膜は、貴金属の高い費用及びその僅かな透過能のために、水素をガス混合物から分離するにはほとんど興味ないに過ぎない。1 μm未満の厚さを有している膜は、他方では、提案された方法で得るのがなお極めて困難であり、かつ多数の欠陥を有しうる。その上、望ましくないガスの透過性も、この僅かな厚さで増大する。これらの双方の作用に基づき、1 μm未満の膜厚を有する膜の分離力は、もはや許容され得ない値に低下する。従って、5～1 μmの厚さを有しているガス分離膜が、好ましくは本方法を用いて製造される。

【0027】多孔性の金属膜支持体は、同じ厚さの自由に支持された金属膜と比較して、薄い金属膜を保護するために使用され、その際、膜支持体が、複合膜の透過性をできるだけ小さく劣悪化すべきである。他方では、膜支持体の特定の最小限の厚さは、複合膜の必要な機械的安定性を確実にするために必要である。従って、膜支持体の厚さは、100 μm未満であるべきであり、かつ及び20 μm未満であってはならない。厚さ50～20 μmの膜支持体が、好ましくは努力される。

【0028】これまで記載される方法は、金属膜の前駆物質及び膜支持体の前駆物質の2層にされた配置の金属工学的変形により、金属複合膜を生じる。金属膜及び膜支持体の特定の材料組合せ物には、金属工学的な変形プロセスでの加工性を改善するために、一時的に被覆膜を金属膜に備えさせることは有利であります。その際、金属膜又は膜支持体が攻撃されることなく、化学的方法で容易に除去ができる卑金属合金又は金属合金が、被覆膜のための材料に選択される。被覆膜は、膜支持体中の多孔度の形成の前又は同時に又は後に、除去されてもよい。

【0029】この変法には、当然、金属膜及び膜支持体用並びに完成した金属複合材料中の厚さ及び膜支持体の多孔度のための材料選択への既になされた実施態様があてはまる。

【0030】別の変法において、第二の膜支持体は、一時的な被覆膜の代わりに使用される。この場合に、金属膜は、双方の膜支持体の間に配置される。変形プロセスが完了した後に、必要な多孔度が双方の膜支持体中に生

じる。従って、第二の膜支持体は、有利に第一の膜支持体と同じ材料からなる。

【0031】この変法の加工生成物は、こうして左右対称で3層の金属複合膜であり、その際、本来のガス分離膜の両面が多孔性の金属膜支持体により被覆されている。特定の材料組合せ物の場合に、この変法もまた、2層の金属複合膜を製造する場合よりも、金属工学的変形プロセスの際に良好な加工性を有する。この変法のために、明細書には、金属膜及び膜支持体用の並びに完成した金属複合材料中の厚さ及び膜支持体の多孔度のための材料の選択に関して既に挙げられている。

【0032】本発明による方法により製造される金属複合膜は、好ましくはガス混合物から、特にリフオーメートガスからの水素の分離に使用される。多様な変法は、膜支持体がこれまで実現されていない高い多孔度（平均孔径及び細孔容積）を有する金属複合膜の製造を可能にする。1~20 μm、好ましくは1~5 μmのガス分離膜の厚さで、膜支持体は、0.5 μmを上回りかつ10 μmを下回る平均孔径を有する。即ち、上記に記載された方法を使用して、膜支持体中の平均孔径が、ガス分離膜の厚さより大きい金属複合膜を生じさせることが初めて可能である。従って、これらの金属複合膜は、卓越した水素透過性を有する。

【0033】本発明は、以下の例によって更に詳細に説明される。

#### 【0034】

【実施例】例1：PdAg23からなるストリップ（寸法：30×0.07×500mm）を、AgCu28からなる2枚のストリップ（寸法：30×1.0×500mm）の間に配置した。予め、接触面を慎重に清浄化しかつ機械的に粗面仕上げした。3枚のストリップを前面で一緒に溶接し、ついで熱間圧延クラッド法により金属工学的に互いに接合させた。このためには、ストリップを、保護ガス（アルゴン）下に20分の期間に亘り600℃で管状炉中で焼きなまし、ついで45%の変形度（Uniformgrad）で予熱されたロール本体（200℃）上で圧延して、1枚のストリップを形成させた。

【0035】全厚さ0.1mmを有する金属複合膜を与えるための別の変形を、約15%の変形度を有する冷条件での従来のストリップ圧延及び約70%の全変形度に応じて保護ガス下に管状炉中での15分間600℃での中間焼きなましにより実施した。

【0036】圧延プロセスを完了した後に、金属複合箔を、30分の期間に亘り600℃で保護ガス（アルゴン）下に熱処理にかけ、かつカソード脱脂により清浄化した。ついで、AgCu28-合金中のCuに豊む相を、40℃でポテンシオスタットにより操作される10%硫酸を有する硫酸電解液中で及び16時間の過程に亘り220mVの一定浴電圧でアノード溶出させた。これは、膜支持体箔中に開放気孔構造を生じた。

【0037】金属組織試験及び生じた最終的に生じた金属複合膜の断面に関する走査式電子顕微鏡での画像は、3~5 μmの膜厚を有し、堅く付着している稠密なPdAg膜、及び両面に開放気孔度及び1~2 μmの孔径を有する多孔性のAgCu支持体層を示していた。

【0038】例2：この例において、片面に支持されたガス分離膜を製造した。この片面の配置の利点は、ガス供給面及び複合膜の随伴されたより低い拡散抵抗に関してより大きく自由な流入面である。

10 【0039】PdAg23からなるストリップ（寸法30×0.07×500mm）を、AgCu28からなるストリップ（寸法30×1.0×500mm）上に配置した。2枚のストリップを、前面で一緒に溶接した。予め、例1に記載されているように、ストリップの接触面を清浄化しつつ粗面仕上げしておいた。

【0040】金属複合材料を、例1のようにして熱間圧延クラッド法により生じさせた。例1で記載されているように、更なる処理も実施した。

20 【0041】例3：この例において、片面で支持されたガス分離膜を同様に製造した。クラッド過程を容易にするために、PdAg23からなるストリップ（寸法：30×0.07×500mm）を2枚のストリップの間に置き、その1つはAgCu28合金からなり、かつ引き続き支持体を形成したのに対して、第二の箔は銅からなっていた。銅ストリップを、一時的な保護箔としてのみ使用し、かつ電解処理の間に完全に除去されて、膜支持体箔中に細孔を形成する。

【0042】例4：この例において、管状の金属複合膜を生じさせた。

30 【0043】PdAg23からなる円形プレート（直径60mm；厚さ1mm）を、AgCu28（直径60mm；厚さ12mm）からなる下部の円形プレート及び銅（直径60mm；厚さ8mm）の上部の円形プレートの間に置いた。予め、接触面を慎重に清浄化しつつ粗面仕上げしておいた。

【0044】円形プレートを、水圧プレス中に挿入し、かつ2000kg/cm<sup>2</sup>の圧縮圧で一緒にプレスして金属複合材料を生じた。これは、約10%の厚さの減少を生じる。こうして生じた複合材料プレートから、直径12mmを有する円筒形ペレットを切りだし、水圧プレスを用いる逆方向の流動成形法で、壁が、内側から外側へ銅層、PdAg23層及びAgCu28層からなる管状プランクに形成した。管状プランクを、保護ガス下での600℃で20分間の熱処理及び急速冷却後に従来の管引抜きにより引き出し、複数の工程で、2mmの外径及び全壁厚0.2mmを有する管を形成させる。個々の引抜き工程の間に、更なる変形に十分な軟化焼きなましに適した中間焼きなましを実施した。

40 【0045】電気化学的処理により管壁の内面上に見出された銅層を完全に除去し、外側のAgCu合金からC

uに富む合金相を溶出させたので、外面に銀の多孔性保護体を有する薄い壁のPdAg23細管が得られた。

【0046】例5：例4を繰り返したが、今度は一時的な保護目的にのみ使用した銅の円形プレートを省略した\*

\*ので、PdAg表面は、最終的な電気化学的処理前の管内面に直接存在した。これにより内面コーティングの困難な溶出は、特に小さな管径の場合に、必要なかった。

---

フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
B 2 3 K 20/08		B 2 3 K 20/08	B
C 2 2 C 5/04		C 2 2 C 5/04	
5/06		5/06	Z
// C 2 2 F 1/00	6 2 2	C 2 2 F 1/00	6 2 2
	6 2 6		6 2 6
	6 2 7		6 2 7
	6 4 0		6 4 0 E
	6 7 2		6 7 2
	6 8 2		6 8 2
	6 8 3		6 8 3
	6 9 1		6 9 1 B
	1/14	1/14	
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	J
8/06		8/06	R

(72)発明者 ベルント ケンプフ  
ドイツ連邦共和国 クラインヴァルシュタット リーメンシュナイダーシュトラーセ 38  
(72)発明者 ヴェルナー クーン  
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ イン デア ガルテル 35  
(72)発明者 エルнст ドロースト  
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ランネンベルクリング 11  
(72)発明者 ハンス ヘルマン バイアー  
ドイツ連邦共和国 カール ビルケンアンガー 11

(72)発明者 マイケ ロース  
ドイツ連邦共和国 ビーバーゲミュント ジュートリング 3  
(72)発明者 シュテファン ヴィーラント  
ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ シュタルケンブルクリング 27  
Fターム(参考) 4D006 CA41 MA02 MA03 MA04 MA09  
MA31 MC02X NA47 NA49  
NA54 NA63 NA65 NA69 PA03  
PB18 PB66 PC80  
4E067 AA08 BD02 DA01 DA04 DB03  
DD01 DD03  
5H027 AA02 BA14 BA16